

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 39 64, 37/68

Best Available Copy

Behördeneigentum

## Offenlegungsschrift 1720 746

Aktenzeichen: P 17 20 746.4 (P 53966)

Anmeldetag: 4. November 1967

Offenlegungstag: 13. Juli 1971

Ausstellungsperiode: —

Unionspriorität: —

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von cyclische Imidgruppen enthaltenden emulgatorfreien Polymerisatstrizzen

Zusatz zu: —

Anzeichnung aus: —

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

Als Erfinder benannt: Bonin, Wolf v., Dr., 5090 Leverkusen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BOBL I S. 960): 12. 2. 1970

01 1 120 130

1720746

**PARBENFABRIKEN BAYER AG**

LEVERKUSEN-Bayerwerk

Farbstoffabteilung

Fr/Dg

-3. Nov. 1967

**Verfahren zur Herstellung von cyclische Imidgruppen  
enthaltenden emulgatorfreien Polymerisatlatices.**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von wäßrigen Latices von Polymerisaten, die als Kettenglieder cyclische Imidgruppen enthalten, wobei letztere formell vom Bernsteinsäureimid abzuleiten sind.

Es ist naheliegend, solche Polymerisatlatices durch konventionelle Emulsionscopolymerisation von Maleinsäureimid mit anderen Monomeren herzustellen. Die Copolymerisation des Maleinsäureimids ist jedoch schwierig durchzuführen und führt außerdem zu Polymerisaten mit relativ niedrigen Molekulargewichten. Außerdem stören die in derartigen Latices enthaltenen Emulgatoren den Einsatz der Polymerisate auf zahlreichen Anwendungsgebieten. Sie sind unerwünscht, insbesondere wenn aus den Latices hydrophobe Schichten hergestellt werden sollen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien Latices von Polymerisaten, die wiederkehrende Einheiten eines cyclischen, 5-gliedrigen Dicarbonsäureimids enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Copolymerisate von

Le A 11 104

-1-

100020/1424

1720746

2

Vinylmonomeren enthaltend 30 - 70 Mol % des Anhydride und/oder eines Mono- und/oder Diesters einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Dicarbonsäure in wässrigem Medium mit 0,8 bis 2,5 Mol Ammoniak pro Mol im Polymerisat enthaltener Dicarbonsäuregruppierung bei Temperaturen über  $120^{\circ}\text{C}$  umsetzt.

Es ist als überraschend zu bezeichnen, daß sich ohne Verwendung eines Emulgators die polymeren Imide (wahrscheinlich über eine lösliche Halbamid-Zwischenstufe) in Latexform bilden, insbesondere, da sich bei geringeren  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen zumeist Polymerisatklumpen bilden und bei höheren  $\text{NH}_3$ -Dosierungen die Verfahrensprodukte in mehr oder weniger harte Gele übergehen.

Die einzusetzenden Copolymerisate sollen neben Vinylmonomeren 30 - 70 Mol %, bevorzugt 45 - 55 Mol %, des Anhydride und/oder eines Mono- und/oder Diesters einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Dicarbonsäure eingebaut enthalten. Hierbei kommen als  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Dicarbonsäuren Itacon-, Malein- oder Fumarsäure und deren Gemische in Betracht. Als Veresterungskomponenten kommen insbesondere Alkohole mit 1 - 20 C-Atomen in Frage, bevorzugt Monoalkohole mit 1 - 12 C-Atomen, z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol, Cyclohexanol, Dodecanol.

Bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid verwendet.

Als Vinylmonomere eignen sich alle mit Maleinsäureanhydrid copolymerisierbaren Monomeren, bevorzugt werden jedoch monoelefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2 - 12 C-Atomen, wie Äthylen, Propylen, Isobutylen, Styrol, Diisobutylen, Methylstyrol, Inden und deren Gemische verwendet.

Es A 11 104

-2-

100528/1424

1720746

3

Mit besonderem Erfolg werden alternierend und weitgehend Equimolar aufgebaute Copolymerisate dieser Vinylmonomeren mit Maleinsäureanhydrid eingesetzt, die nach konventionellen Verfahren zugänglich sind, wobei weitgehend alternierende Copolymerisate des Styrols mit Maleinsäureanhydrid bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäße Umsetzung dieser Polymerisate erfolgt in wässrigem Medium. Die Anwesenheit von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln stört nicht, wenn sie in geringen Mengen vorliegen oder während des Prozesses etwa durch Destillation entfernt werden können. Möglichst wird jedoch in Abwesenheit nicht wässriger Lösungsmittel gearbeitet. Die eingesetzte Wassermenge wird so gewählt, daß die herzustellenden Latices mit einem Festkörpergehalt von 3 bis 45 Gew.%, bevorzugt 15 bis 35 Gew. %, anfallen. Bei der Wahl zu geringer Wassermengen entstehen viskose Pasten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerisate werden mit 0,8 - 25 Mol Ammoniak pro Mol im Polymerisat enthaltener Dicarbonsäuregruppierung umgesetzt. Bevorzugt werden Ammoniakmengen von 1,2 - 2 Mol verwendet. Das Ammoniak kann als wässrige Lösung oder gasförmig eingesetzt werden, wobei es gleichgültig ist, ob der Zusatz vor oder während der Reisperiode vorgenommen wird.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird im Druckgefäß bei Temperaturen über 120°C, bevorzugt bei 150 - 200°C, vorgenommen. Überraschenderweise erfolgt bei diesen Temperaturen glatt die Imidbildung, ohne daß Verseifung stattfindet, wie aus den IR-Spektren der Verfahrensprodukte ersichtlich ist, die alle deutlich die Banden des cyclischen 5-Ringimids bei ca. 1700 und 1760  $\text{cm}^{-1}$  zeigen.

Die Reaktionszeit richtet sich nach der Reaktionstemperatur, der Ansatzgröße und den Apparatekonstanten, sie muß von Fall zu Fall empirisch ermittelt werden, beträgt jedoch meistens mehr als 60 Minuten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Polymerisate werden zweckmäßigerweise zusammen mit wäßriger Ammoniaklösung im Rührautoklaven etwa 4 - 10 Stunden auf ca. 170°C erhitzt. Hierbei ist anzunehmen, daß als Zwischenstufe eine Halbamidstruktur gebildet wird, die unter Imidbildung cyclisiert. Dann wird unter Rühren abgekühlt, worauf man dem Autoklaven den Polymerisatlater entnimmt.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen emulgatorfreien Latices können als Zusatzstoffe in Beschichtungsmischungen oder als Zuschlagstoffe für Kautschuklatices dienen. Da in den Latices das in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Polymerisat in einer gut handhabenden Form vorliegt, sind sie weiter ausgezeichnet als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung der imidgruppenhaltigen Copolymerisate geeignet.

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozentgehalte sind Gewichtsangaben.

Le A 11 104

-4-

109829/1424

1720746

5

Beispiel 1

3000 Teile eines alternierenden Copolymerisats aus Styrol und Maleinsäurecyclohexylhalbester werden mit 5000 Teilen  $H_2O$  und 1000 Teilen wäsrigen konzentrierten Ammoniak ca. 25%ig (Molverhältnis ca. 1 : 1,5) 8 h bei  $175^{\circ}C$  im Autoklaven gerührt. Anschließend wird abgekühlt und der Latex entnommen; es wird ein Feststoffgehalt von 27,8 % ermittelt.

Beispiel 2

3000 Teile eines Copolymerisates aus 2000 Teilen Fumarsäurediäthylester und 1000 Teilen  $\alpha$ -Methylstyrol werden mit 10 000 Teilen Wasser und 700 Teilen wäsrigen konzentrierten Ammoniak (Molverhältnis ca. 1 : 1,1) 6 h auf  $185^{\circ}C$  erhitzt. Nach dem Abkühlen unter Rühren erhält man einen dünnflüssigen Latex mit einem Feststoffgehalt von 14,0 %.

Beispiel 3

1000 Teile eines weitgehend alternierend aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydridcopolymerisats werden mit 2500 Teilen Wasser und 500 Teilen wäsrigen konzentrierten Ammoniak (Molverhältnis ca. 1 : 1,5) 8 h auf  $170^{\circ}C$  erhitzt. Es entsteht ein dünnflüssiger Latex mit einem Feststoffgehalt von 27 %.

Vergleichsbeispiele

- A: Verwendet man in Beispiel 3 nur 150 Teile konzentriertes wäsriges Ammoniak (Molverhältnis ca. 1 : 0,5), so entsteht kein Latex, sondern ein Polymerisatklumpen.
- B: Verwendet man in Beispiel 3 1500 Teile konzentriertes wäsriges Ammoniak (Molverhältnis ca. 1 : 4,5), so entsteht kein Latex, sondern ein festes Gel.

109829/1424

**Beispiel 4****6****1720746**

Wie Beispiel 3, nur werden 700 Teile konzentriertes wäsriges Ammoniak (Molverhältnis ca. 1 : 2) eingesetzt. Es entsteht ein dickflüssiger Latex mit einem Feststoffgehalt von 27 %.

**Beispiel 5**

Wie Beispiel 3, nur werden 300 Teile konzentriertes wäsriges Ammoniak eingesetzt (Molverhältnis ca. 1 : 0,95). Es entsteht ein dünnflüssiger Latex.

**Beispiel 6**

1600 Teile eines vorwiegend alternierenden Isobutylen-Maleinsäureanhydridcopolymerisates werden mit 6400 Teilen Wasser auf 155°C erhitzt. Dann drückt man 190 Teile gasförmiges Ammoniak auf (Molverhältnis ca. 1 : 1,1) und rührt 20 h. Es entsteht ein dünner Polymerisatlatex mit einem Feststoffgehalt von 20 %.

**Beispiel 7**

1000 Teile eines äquimolaren Copolymerisates aus Diisobutylen und Maleinsäureanhydrid werden mit 2500 Teilen Wasser und 500 Teilen konzentriertem wäsrigen Ammoniak (Molverhältnis ca. 1 : 1,5) 12 h bei 170°C gerührt. Nach dem Abkühlen erhält man einen dünnflüssigen Latex mit einem Feststoffgehalt von 26 %.

Durch Eindampfen der Latices oder Ausfällen lassen sich die Polymerisate aus den Latices isolieren. Wie zeigen im IR-Spektrum in allen Fällen deutlich die Banden des cyclischen 5-Ringimides bei 1700 and 1760  $\text{cm}^{-1}$ .

**Le A 11 104****-6-****109829/1424**

1720746

Patentansprüche

7

- 1.) Verfahren zur Herstellung emulgatorfreier Latices von Polymerisaten, die wiederkehrende Einheiten eines cyclischen 5-gliedrigen Dicarbonsäureimids enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymerisate von Vinylmonomeren enthaltend 30 - 70 Mol % des Anhydride und/oder eines Mono- und/oder Diesters einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäure in wässrigem Medium mit 0,8 bis 2,5 Mol Ammoniak pro Mol im Copolymerisat enthaltener Dicarbonsäuregruppierung bei Temperaturen über 120°C umsetzt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vorwiegend alternierend aufgebaute Maleinsäureanhydridcopolymerisate einsetzt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man annähernd äquimolare Copolymerisate des Maleinsäureanhydride mit monocolefinischen Kohlenwasserstoffen mit 2 - 12 C-Atomen einsetzt.
- 4.) Polymerisat-Latices, erhalten gemäß Anspruch 1 bis 3.

Le A 11 104

-7-

109829/1424





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: hole-punched over text

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**